

(no family)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-169185

(43) 公開日 平成5年(1993)7月9日

| | | | | |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 府内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| B 22 C 1/18 | C | 8315-4E | | |
| C 01 G 25/02 | | 8516-4G | | |
| C 04 B 35/00 | 107 | 8924-4G | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

| | | | |
|-----------|------------------|----------|-----------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平3-341066 | (71) 出願人 | 000003986 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)12月24日 | (72) 発明者 | 山崎 博幸 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工 業株式会社中央研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 木村 裕 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工 業株式会社中央研究所内 |
| | | | |

(54) 【発明の名称】 活性金属精密鋳造用無機バインダー及び鋳型材

(57) 【要約】

【目的】 作業性良好で、かつ、鋳造後、金属表面の酸素汚染を最小限にとどめ、しかも、1100℃の焼成で鋳型の強度が低下しない、活性金属の精密鋳造用無機バインダー及び鋳型材の提供にある。

【構成】 耐火物粉末、有機バインダー、無機バインダー、界面活性剤および消泡剤等からなるスラリーを使用する活性金属精密鋳造用鋳型材において、無機バインダーが、粒子径2~20mμで、かつ、pH7~12の間で安定なカルシア若しくはマグネシアが固溶したジルコニアゾルまたは、希土類元素が固溶したジルコニアゾルであることを特徴とする無機バインダー及び活性金属精密鋳造用鋳型材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニアソルよりなる活性金属精密鋳造用無機バインダーにおいて、ジルコニアソルが、粒子径 $2\sim 20\text{m}\mu$ で、かつ、pH $7\sim 12$ の間で安定なカルシア若しくはマグネシアが固溶したジルコニアソルまたは、希土類元素が固溶したジルコニアソルであることを特徴とする活性金属精密鋳造用無機バインダー。

【請求項2】 耐火物粉末、有機バインダー、無機バインダー、界面活性剤および消泡剤等からなるスラリーを使用する活性金属精密鋳造用鋳型材において、無機バインダーが、粒子径 $2\sim 20\text{m}\mu$ で、かつ、pH $7\sim 12$ の間で安定なカルシア若しくはマグネシアが固溶したジルコニアソルまたは、希土類元素が固溶したジルコニアソルであることを特徴とする活性金属精密鋳造用鋳型材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、活性金属精密鋳造用無機バインダー及びおよび活性金属精密鋳造用鋳型材に関する。

【0002】

【従来の技術】 チタン合金に代表される活性金属の鋳造には、 1600°C 以上の高温で行なわれる事から鋳型材料に高融点の酸化物粉末がフィラーとして要求されるようになり、シリカ、ジルコン等から、より高融点なジルコニア、カルシア等がフィラーとして適用される傾向にある。

【0003】 鋳型に焼結強度を付与する無機バインダーとしては、従来、コロイダルシリカを用いる方法(特開昭61-216833号)が一般的であったが、少量であっても、バインダーに従来、コロイダルシリカを用いると、シリカがチタン合金を酸化し、チタン合金の表面に汚染層を形成する問題があった。この酸化反応を抑制する手段として、無機バインダーに水性ジルコニアソルを用いる方法(特開昭58-204865号)が知られている。さらに、塩基性耐火物であるカルシアやカルシア安定化ジルコニアをフィラーとした場合、酸安定化された水性ジルコニアソルがゲル化を起こしやすい欠点を有しているので、カルシアやカルシア安定化ジルコニアと混合しても長期間安定なソルとして、塩基性ジルコニアソルを無機バインダーに用いる方法(特開平2-167826号)が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記の塩基性ジルコニアソルを用いる方法は、カルシアやカルシア安定化ジルコニアと混合しても長期間安定なことから、作業性は良好である。しかし、鋳型の焼結時、 1100°C 付近までの中間領域において、鋳型の強度が低下するため、特に、複雑形状をもつ鋳型を歩留りよく製造できない欠点を有していた。

10

【0005】 本発明者らは、上記の問題点を解決するため、鋭意研究した結果、無機バインダーとして塩基性のカルシア若しくはマグネシアが固溶したジルコニアソルまたは、塩基性の希土類元素が固溶したジルコニアソルを用いる方法において、これらのジルコニア系ソルの粒子径が特定範囲のものをもちいると作業性良好で、かつ、鋳造後、金属表面の酸素汚染を最小限にとどめ、しかも、 1100°C の焼成で鋳型の強度が低下せず、 1400°C 焼成で高強度を得ることを見出し、本発明を完成了。

20

【0006】 本発明の目的は、作業性良好で、かつ、鋳造後、金属表面の酸素汚染を最小限にとどめ、しかも、 1100°C の焼成で鋳型の強度が低下しない、活性金属の精密鋳造用無機バインダー及び鋳型材の提供にある。

20

【0007】 【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、ジルコニア系ソルよりなる活性金属精密鋳造用無機バインダーにおいて、ジルコニア系ソルが、粒子径 $2\sim 20\text{m}\mu$ で、かつ、pH $7\sim 12$ の間で安定なカルシア若しくはマグネシアが固溶したジルコニアソルまたは、希土類元素がが固溶したジルコニアソルであることを特徴とする活性金属精密鋳造用無機バインダーに関する。

30

【0008】 また、本発明は、耐火物粉末、有機バインダー、無機バインダー、界面活性剤および消泡剤等からなるスラリーを使用する活性金属精密鋳造用鋳型材において、無機バインダーが、二次粒子径 $2\sim 20\text{m}\mu$ で、かつ、pH $7\sim 12$ の間で安定なカルシア若しくはマグネシアが固溶したジルコニアソルまたは、希土類元素がが固溶したジルコニアソルであることを特徴とする活性金属精密鋳造用鋳型材に関する。

30

【0009】 本発明の無機バインダーとして用いる、ジルコニア系ソルは、粒子径 $2\sim 20\text{m}\mu$ より望ましくは $2\sim 7\text{m}\mu$ で、かつ、pH $7\sim 12$ より望ましくは、pH $7\sim 10$ で安定な、カルシア若しくはマグネシアが固溶したジルコニアソルまたは、希土類元素がが固溶したジルコニアソルである。本発明で用いる、ジルコニア系ソルは、例えば、特開昭59-107969号公報に示された方法で得た、透過型電子顕微鏡法により測定した、粒子径が、 $2\sim 20\text{m}\mu$ で、かつ、pH $2\sim 4$ 、濃度 $10\sim 20\%$ の酸性ジルコニアソルを、特開平2-167826号公報に示された方法でアルカリ化し、 $10\sim 40\%$ に濃縮することで得る事ができる。

40

【0010】 本発明の活性金属精密鋳造用鋳型材は次の方法で製造される。濃度を調整して最適化を図った上記の塩基性ジルコニア系ソルと、耐火物粉末、有機バインダー、無機バインダー、界面活性剤および消泡剤等よりなるスラリーに、あらかじめ、作製したロウ型を浸漬する。その後、スタッコ材とよばれる、耐火物の粉末をふりかけ、乾燥する。この操作を数回繰返した後、脱ロウする。脱ロウ後、 $1400^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成し鋳型

50

を得る。

【0011】ロウ型を浸漬するスラリー中の塩基性ジルコニア系ソルの割合は、重量%で10~40%である。スラリーは、耐火物および、耐火物混合物の粒度分布に応じて製造する事ができる。耐火物としては、アルミニウム、ジルコニア、電融カルシア安定化ジルコニア、電融マグネシア安定化ジルコニア、ジルコン、イットリア、チタニア、ジルコニウム酸カルシウム、イットリア安定化ジルコニア、ムライト、セリア、アルミニン酸リチウム、チタン酸リチウム、アルミニン酸カルシウム、ペリリア、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシアム、アルミニン酸カルシウム、および、ジルコニアソルと焼結する耐火物のうちから選ばれる、一種または、一種以上の耐火物および、耐火物混合物を用いることができる。

【0012】有機バインダーとしては、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、メチルセルロース、ポリアクリル酸エマルジョン、ポリビニルアルコール、エチレン酢酸ビニル共重合体エマルジョン、および、水によく分散する、有機バインダーのうちから選ばれる、一種または、一種以上の有機バインダーを用いることができる。界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤のうちから選ばれる、一種または、一種以上の界面活性剤を用いることができる。

【0013】消泡剤は、オクタノール、ジエチレングリコール、などのアルコール系消泡剤、ノニオン系界面活性剤、および、水系で使用する消泡剤を用いる。スラリーの粘度は、上記の成分の濃度を調整して最適化を図る。スタッコ材としては、粒度が30~200メッセンジャーの間で、成分が、アルミニウム、ジルコニア、電融カルシア安定化ジルコニア、ペリリア、電融マグネシア安定化ジルコニア、ジルコン、イットリア、チタニア、ジルコニウム酸カルシウム、イットリア安定化ジルコニア、ムライト、セリア、アルミニン酸リチウム、チタン酸リチウム、アルミニン酸カルシウム、チタン酸カルシウム、チタニア*

* ン酸マグネシウム、アルミニン酸カルシウム、および、ジルコニアソルと焼結する耐火物のうちから選ばれる、一種または、一種以上の耐火物および、耐火物混合物を用いることができる。

【0014】本発明の塩基性ジルコニア系ソルをもちいた場合、鋳型の焼結時、1100°C付近までまでの中间領域において、鋳型の強度が低下せず、特に、複雑形状をもつ鋳型を歩留りよく製造できる。以下に実施例と比較例をもって本発明をより具体的に説明する。

【0015】

【実施例】

実施例1

(スラリーの製造) 粒子径2~6mμの範囲にあり、かつ、pH10のカルシアを8モル%固溶したジルコニアソルを、バインダーに用い、生型を作製し、1400°Cで焼成したのち、形状を観察した。

【0016】鋳型の作製は、以下のロストワックス法により行なった。ワックスでコーティングした真ちゅう板(20×150mm)を元型とし、表1に示すスラリー

20 を、上記の塩基性ジルコニアソルを用いて作製し、元型を浸漬した。次に、スタッコ剤(粒状の耐火物、組成は表2参照)を、浸漬処理した元型の表面にサンディングし、23°C、湿度56%の条件で表2に記載する時間乾燥した。この浸漬から乾燥操作を6回繰返し行なった後に、前記と同じスラリーに浸漬のみを行ない、乾燥した。乾燥終了後、ガスバーナーで真ちゅう板を加熱し、脱型を行なったが、鋳型の崩壊やクラックの発生もなく、生型を得ることができた。この生型を電気炉で1400°C1時間焼成し、焼成した鋳型を得た。この焼成鋳型は、変形や層間のはく離も無く、実用に充分適用できるものであった。

【0017】

【表1】

表1 スラリー組成

| ジルコニアソル | フィラー * 1 | | 有機バインダー * 2 | 界面活性剤 * 3 | 消泡剤 * 4 |
|---------|----------|-------|-------------|-----------|---------|
| | 1~2回用 | 3~7回用 | | | |
| 900g | 3500g | — | 100g | 7mL | 1mL |
| 900g | — | 3500g | 100g | 7mL | 1mL |

【0018】* 1 フィラー； 電融ジルコニア(福島製鋼社製 ジルボンGA325メッセンジャー)

* 2 有機バインダー； ヘキスト合成社製 商品名 DM-60

* 3 界面活性剤； ストファーケミカル社製 商品名ピク

ターウエット

* 4 消泡剤； サンノブコ社製 商品名 SN-デイフォード5016

【0019】

【表2】

表2 スタッコ材及び乾燥時間

| 層 | スタッコ材 | 乾燥時間 |
|---|------------|-------|
| 1 | 電融ジルコニア *1 | 3 時間 |
| 2 | 同上 | 同上 |
| 3 | 電融アルミナ *2 | 同上 |
| 4 | 同上 | 12 時間 |
| 5 | 同上 | 3 時間 |
| 6 | 同上 | 3 時間 |
| 7 | — | 48 時間 |

【0020】

* 1 福島製鋼社製 商品名
ジルボンGA 325 メッシュ品

* 2 日軽化工社製 商品名
ニッケイランダム 14 メッシュ品

実施例2

(スラリーの製造) 粒子径 2~6 m μ の範囲にあり、かつ、pH 1.0 のカルシアを 8.3 モル% 固溶したジルコニアソルを、バインダーに用い、生型を作製し、140℃で焼成したのち、形状を観察した。

【0021】 錫型の作製は、以下のロストワックス法により行なった。ワックスでコーティングした真ちゅう板 (20×150 mm) を元型とし、表1に示すスラリーを、上記の塩基性ジルコニアソルを用いて作製し、元型を浸漬した。次に、スタッコ剤 (粒状の耐火物、組成は表2参照) を、浸漬処理した元型の表面にサンディングし、23℃、湿度 56% の条件で表2に記載する時間乾燥した。この浸漬から乾燥操作を 6 回繰り返し行なった後に、前記と同じスラリーに浸漬のみを行ない、乾燥した。乾燥終了後、ガスバーナーで真ちゅう板を加熱し、

20 脱型を行なったが、錫型の崩壊やクラックの発生もなく、生型を得ることができた。この生型を電気炉で 1400℃ 1 時間焼成し、焼成した錫型を得た。この焼成錫型は、変形や層間のはく離も無く、実用に充分適用できるものであった。

実施例3~4 及び比較例1~2

実施例1と同様の方法で、pH を変えた塩基性ジルコニア系ソルをバインダーに用いて、抗折強度測定用の試験片を作製し、室温で乾燥させたのちの試験片、室温で乾燥後 1100℃ 1 時間焼成を行なった後の試験片、及び室温で乾燥後 1400℃ 1 時間焼成を行なった後の試験片の抗折強度をそれぞれ測定した。その結果を、表3に示す。

【0022】 比較例として、特開平2-167826号公報に提案されている塩基性ジルコニアソルの中で、粒子径の異なる塩基性ジルコニアソルを用いて、実施例1と同様の方法で得た試験片を作製し、同様に抗折強度を測定した。その結果を、表3に併せて示す。

【0023】

【表3】

表-3

| | ゾル | | 抗折強度 kg/cm ² | | |
|-------|------------|-----|-------------------------|--------|--------|
| | 粒径 m μ | pH | 室温 | 1100°C | 1400°C |
| 実施例 1 | 2~6 | 10 | 34 | 16 | 64 |
| 実施例 2 | 2~6 | 10 | 33 | 16 | 60 |
| 実施例 3 | 2~6 | 8.1 | 35 | 15 | 61 |
| 実施例 4 | 2~6 | 9.2 | 32 | 15 | 61 |
| 比較例 1 | 40~60 | 10 | 29 | 6 | 60 |
| 比較例 2 | 90~120 | 10 | 29 | 5 | 63 |

【0024】実施例1~3における、1100°Cでの焼結強度は、比較例1~2における、1100°Cでの焼結

強度より高く、本発明の効果は明白である。